

(51)

Int. Cl. 2:

**B 29 B 1/10**

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



BEST AVAILABLE COPY

DT 2442230 A1

(11)

# Offenlegungsschrift 24 42 230

(21)

Aktenzeichen: P 24 42 230.8

(22)

Anmeldetag: 4. 9. 74

(43)

Offenlegungstag: 18. 3. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung: Polyäthylenfolienmaterial mit verbesserten Eigenschaften

(71)

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

(72)

Erfinder: Büchner, Oskar, Dipl.-Chem. Dr.; Gierth, Volker, Dipl.-Chem. Dr.; 6700 Ludwigshafen; Pohl, Walter, Ing.(grad.), 6840 Lampertheim; Müller, Siegfried, Ing. (grad.), 6703 Limburgerhof

DI 2442230 A1

BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z.30 787 Fre/UB

6700 Ludwigshafen, 2.9.1974

Polyäthylenfolienmaterial mit verbesserten Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyäthylenfolienmaterial aus einer Mischung von Polyäthylen einer Dichte von 0,916 bis 0,932 g/cm<sup>3</sup> und einem Peroxid, bei dem das Gemisch in einer Schneckenmaschine homogenisiert wird.

Polyäthylenfolien, die zu Säcken verarbeitet werden, d.h. Folienstärken von etwa 100 - 300 µm, sollen eine hohe mechanische Festigkeit insbesondere im Bereich der Falzkanten aufweisen. Daneben sollen sie, um hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten in den Sackherstellungsmaschinen zu gewährleisten, wenig zum Verblocken neigen. Das gilt ganz besonders nach elektrischer Vorbehandlung für das Bedrucken der Folien.

Es sollte also ein Verfahren gefunden werden, nach dem möglichst gleichzeitig die Folienfestigkeit erhöht und die Neigung zum Verblocken der Folie herabgesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Polyäthylen und ein geeignetes Peroxid innerhalb bestimmter Konzentrations- und Temperaturbereiche in einer Schneckenmaschine mit intensiver Verteilerwirkung der Schnecke in einem Arbeitsgang zu Folienausgangsmaterial verschmolzen wird. Aus diesem Material hergestellte Folien zeigten die erwünschten Eigenschaftsverbesserungen.

Dieser Weg ist überraschend, da beim Mischen von kleinen Mengen organischer Peroxide mit einer Polyäthylen-Schmelze ein Material entsteht, welches nach Konfektionierung sehr schlecht zu Folien verarbeitet werden kann, weil die in der Polyäthylenmasse entstandenen Inhomogenitäten zu einem Abreißen des Folien-Schlauchs führen. Durch Mischen von Peroxid mit Polyäthylen-Schmelze in einem Austragsextruder, der keine Scher- oder Homogenisierteile enthält, kommt man also zu einem Granulat, aus dem sich keine Folien herstellen lassen. Unterwirft man das oben erhaltene Granulat anschließend einem Homogenisierungsprozeß, so lassen sich zwar aus dem neuen Material wieder Folien herstellen. Diese Folien zeigen aber deutlich mehr Inhomogenitäten ("Fischauge") als ein ohne Peroxid behandeltes Folienmaterial. Die Aufgabe, Folien durch Peroxidbehandlung gleichzeitig eine erhöhte Festigkeit und vermindernde Neigung zum Verblocken zu verleihen, konnte bisher noch nicht befriedigend gelöst werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich bevorzugt für Polyäthylentypen, die zu Schwerfolie verarbeitet werden. Das sind Materialien eines Dichtebereiches (DIN 53 479, 23°C) von 0,916 - 0,932 g/cm<sup>3</sup> und eines Schmelzindexbereiches (190°C, 2,16 kg - ASTM D 1238-65 T) zwischen 0,05 und 1,0 g/10 min.

An die verwendeten Peroxide sind zwei Forderungen zu stellen:

- a) Sie sollen nicht zu schnell zerfallen, damit keine lokalen Konzentrationsspitzen an Vernetzungszentren auftreten.
- b) Sie müssen so zerfallen, daß in der Zone, in der das Polyäthylen die Scherelemente der Verarbeitungs-maschine passiert, das Peroxid weitgehend zerfällt.

Als geeignet erwiesen sich Peroxide, deren Halbwertszeit des Zerfalls 1 min innerhalb eines Temperaturbereiches von 175 - 205°C beträgt. Als besonders gut geeignet erwies sich das

Di-tert.-butylperoxid. Als geeigneter Konzentrationsbereich ergab sich 50 - 400 Gew.-ppm Peroxid, bezogen auf das Polyäthylen, als bevorzugter Bereich 150 - 320 ppm.

Die Schneckenmaschine muß so ausgerüstet sein, daß sie eine intensive Verteilungswirkung auf die Peroxid enthaltende Polyäthylenschmelze ausübt. Als geeignetes Auswahlkriterium wurde gefunden, daß die Maschine so ausgelegt sein muß, daß sie Inhomogenitäten (Fischäugen) im Folienmaterial, wenn keine Peroxide zugesetzt worden waren, deutlich vermindert. Die Scherung sollte jedoch nicht so stark sein, daß der Schmelzindex des Materials deutlich ansteigt. Als geeignete Ausführungsformen erwiesen sich z.B. Einschneckenextruder mit Homogenisierteilen Bauart Maillefer (DT-PS 1 207 071) oder Zweischneckenmaschinen, bestückt mit Knetelementen (Bauart ZSK, Werner & Pfleiderer, Stuttgart).

Bei diesen Schneckenmaschinen beträgt der Abstand zwischen den bewegten Schneckenteilen untereinander und zur Buchse der Maschine 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 mm. Die Größe: minimaler Abstand bewegt zu fest bzw. bewegt zu bewegt, bezogen auf die Länge der Bereiche enger Spaltweite, gemessen in Förderrichtung beträgt  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$ , vorzugsweise  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Die Erfindung soll durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden:

#### Beispiel 1

Jeweils 25 kg Polyäthylen eines Schmelzindexes (190°C, 2,16 kg, ASTM D 1238-65 T) von 0,18 g/10 min und einer Dichte (DIN 53 479, 23°C) von 0,9184 g/cm<sup>3</sup> wurden in einem kleinen Chargenmixer mit eingebauten Umwälzschaufeln mit der entsprechenden Menge Di-tert.-butylperoxid, jeweils ausgedrückt in Gew.-ppm, bezogen auf das Polyäthylen, mechanisch vermengt. Um eine gleichmäßige Verteilung der relativ kleinen Peroxidmengen sicherzustellen, wurden sie pro 25 kg-Ansatz mit 100 ml Aceton verdünnt. Es wurde 10 min lang gemischt.

## BEST AVAILABLE COPY

Das peroxidhaltige Granulat wurde über eine Dosierschnecke mit einer Geschwindigkeit von  $110 \pm 2$  kg/h einer zweiwelligen, gleichsinnig drehenden Schneckenmaschine zugeführt. Der Schneekendurchmesser betrug 53 mm, das Länge-/Durchmesserverhältnis 32 : 1. Die Beheizung der Maschine war in 5 Zonen unterteilt. In der 4. Zone befanden sich Knetelemente einer Länge von 4,5 Durchmessereinheiten. Die Maschine wurde so beheizt, daß die Temperatur der Schmelze im Bereich der Knetelemente  $195 - 215^{\circ}\text{C}$  erreichte. Diese Temperaturangaben beziehen sich auf Messungen mit einem Thermoelement an der Innenwand des Gehäuses der 4. Beheizungszone. Die Temperatur der Schmelze an der Austragsöffnung der Maschine betrug  $230$  bis  $260^{\circ}\text{C}$  (gemessen mit Einstichpyrometer). Die Schmelze wurde als Strang ausgetragen, über ein Wasserbad geführt und danach in einer Schneidmaschine abgeschlagen. Der Abstand zwischen den bewegten Teilen ist 0,2 mm. Das Verhältnis des Abstandes der bewegten Teile zur Länge des Bereiches enger Spaltweite ist  $7,4 \cdot 10^{-4}$ .

Aus dem Granulat wurden mit einer Geschwindigkeit von 50 kg/h Folien von  $550 \times 0,2$  mm hergestellt. Der Blaskopf hatte die Abmessungen  $200 \varnothing \cdot 1$  mm Spaltweite. Das Aufblasverhältnis betrug 1 : 1,75. Die erhaltenen Folien wurden auf einem DEMES-Folienbehandlungsgerät Typ TVK so vorbehandelt (80 mA, 6 m/min Durchlaufgeschwindigkeit), daß die Oberflächenspannung  $\geq 50$  dyn/cm erreichte.

Aus Granulaten, die mit  $\geq 500$  ppm Peroxid behandelt wurden, ließen sich keine Folien mehr herstellen: Die Anzahl der Inhomogenitäten war zu groß geworden.

Die Folien wurden dem Dart-drop-impact-test nach ASTM D 1709 unterworfen. Zur Beurteilung der Neigung zum Verblocken erwies sich eine Prüfung von Hand am zuverlässigsten. Geprüft wurde das Kleben zugeschnittener Folienstücke im Stapel und der Widerstand gegen das Öffnen des Folienschlauchabschnittes.

Peroxid ppm	Dart-drop-impact-wert, g Folienfläche	Kleben im Falz	Kleben im Stapel	Öffnen des Schlauchab- schnittes
-	520	450	schwach	schwierig
100	520	440	schwach	schwierig
200	750	530	nicht	leicht
300	680	520	nicht	leicht

Beispiel 2

Wiederholung der Versuche aus Beispiel 1 mit einem Polyäthylen des Schmelzindexes 0,19 g/10 min und einer Dichte von 0,9221 g/cm<sup>3</sup>. Die erhaltenen Folien wurden anschließend gemäß Beispiel 1 geprüft:

Peroxid ppm	Dart-drop-impact-wert, g Folienfläche	Kleben im Falz	Kleben im Stapel	Öffnen des Schlauchab- schnittes
-	480	280	deutlich	schwierig
100	500	290	schwach	schwierig
200	530	300	nicht	leicht
300	550	300	nicht	leicht

Aus Granulaten mit Peroxidgehalten von über 500 ppm ließen sich wiederum keine Folien mehr herstellen.

Beispiel 3

In einem Vergleichsversuch wurde die Schmelze des Polyäthylens (s. Beispiel 1) zusammen mit 100 ppm Di-tert.-butylperoxid einem Heißschmelzextruder eines Länge-/Durchmesserverhältnisses von 6 : 1 zugeführt, über diesem extrudiert und danach zu Granulat konfektioniert. Die Schnecke besaß keine Homogenisierelemente. Aus dem erhaltenen Granulat ließen sich keine Folien herstellen; die Inhomogenitäten in der Schmelze

2442230

- 6 -  
BEST AVAILABLE COPY

O.Z. 30 787

waren so groß, daß der Folienschlauch häufig abriß.

Das in Beispiel 3 oben erhaltene Granulat wurde über die in den Beispielen 1 und 2 benutzte Schneckenmaschine mit Homogenisierelementen verarbeitet. Das danach erhaltene Granulat zeigte nach Verarbeitung zu Folien sehr viele Inhomogenitäten und war qualitativ schlechter als das in Beispiel 1 mit 100 ppm Peroxidzusatz erhaltene Material.

Die getrennten Schritte Vernetzung und Homogenisierung führen also zu einem qualitativ schlechteren Material als bei erfundungsgemäßem Vorgehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kunststoffmasse durch Mischen von Polyäthylen einer Dichte von 0,916 bis 0,932 g/cm<sup>3</sup> und eines Schmelzindexes von 0,05 bis 1,0 g/10 min mit 50 - 400 ppm eines Peroxids, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch in einer Schneckenmaschine, in der der Abstand zwischen den bewegten Schneckenteilen untereinander und zu den feststehenden Teilen 0,1 bis 0,5 mm und das Verhältnis minimaler Abstand bewegter Teile zu festen Teilen bzw. zu bewegten Teilen pro Länge der Bereiche enger Spaltweite in Förderrichtung gleich  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  ist, im gleichen Arbeitsgang homogenisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die benutzten Peroxide eine Halbwertszeit des Zerfalls von 1 min bei 175 bis 205°C erreichen und der Zerfall des Peroxids innerhalb der Zone der intensiven Verteilerwirkung der Schnecke verläuft.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxid Di-tert.-butylperoxid eingesetzt wird.

BASF Aktiengesellschaft

frz